

PCT/JP 03/13790

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

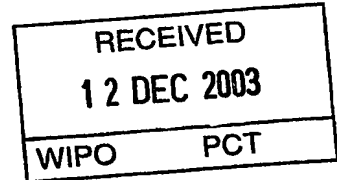
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 3 6 4

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 7 3 6 4]

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社



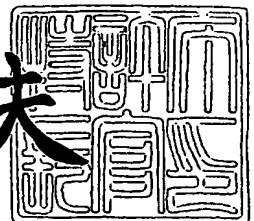
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 21E28080-A

【提出日】 平成14年10月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 55/12

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

 【氏名】 森山 英樹

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

 【氏名】 佃 明光

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 榊原 定征

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 450 nm から 700 nm までの全ての波長の光の光線透過率が 80 % 以上であり、かつ、厚みが 1 μ m から 100 μ m である芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項 2】 400 nm の光の光線透過率が 60 % 以上である、請求項 1 に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項 3】 少なくとも 1 方向のヤング率が 4 GPa 以上である、請求項 1 または 2 に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項 4】 200℃ 30 分の熱処理前後の少なくとも一方向の熱収縮率が 1 % 以下である、請求項 1～3 のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項 5】 550 nm の波長の光のレターデーションが 10 nm 未満である、請求項 1～4 のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項 6】 550 nm の波長の光のレターデーションが 10 nm 以上 2,000 nm 以下である、請求項 1～4 のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルム。

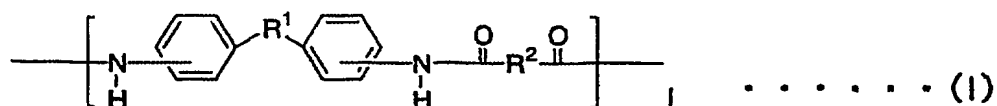
【請求項 7】 化学式 (I)、(II)、(III) または (IV) で示される構造単位を含み、かつ、化学式 (I)、(II) (III) および (IV) で示される構造単位のモル分率をそれぞれ l、m、n、o としたとき、次式 (1)～(3) を満足している芳香族ポリアミドフィルム。

$$50 < l + m + n \leq 100 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq l, m, n, o \leq 100 \quad \dots (2)$$

$$0 \leq o \leq 50 \quad \dots (3)$$

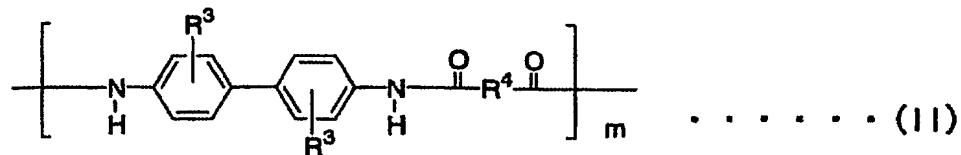
【化 1】



R¹: 少なくとも一つの 5 員環、6 員環または 7 員環を有する基

R²: 任意の芳香族基

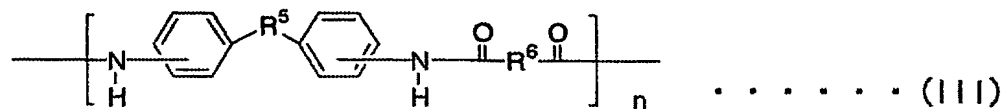
【化2】



R³: -CF₃、-CCl₃、-OH、-F、-Cl、-OCH₃ (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R⁴: 任意の芳香族基

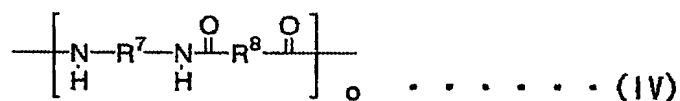
【化3】



R⁵: -SO₂-, -O-, -CH₂-, -C(CF₃)₂- (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R⁶: 任意の芳香族基

【化4】

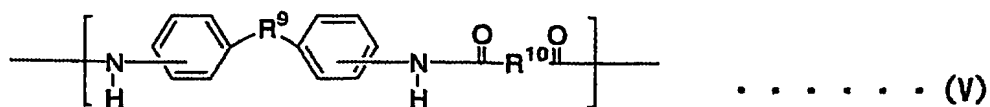


R⁷: 任意の芳香族基

R⁸: 任意の芳香族基

【請求項8】 化学式(V)および(VI)で示される構造単位を含み、かつ、化学式(V)で示される構造単位のモル分率が50%以上である、請求項1~7のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルム。

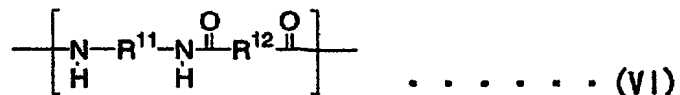
【化5】



R⁹: 少なくとも一つの5員環、6員環または7員環を有する基

R¹⁰: 任意の芳香族基

【化6】

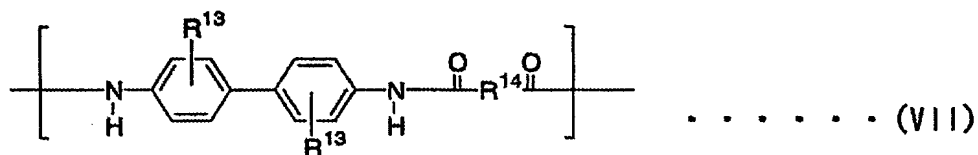


R¹¹: 任意の芳香族基

R¹²: 任意の芳香族基

【請求項9】 化学式(VII)および(VIII)で示される構造単位を含み、かつ、化学式(VII)で示される構造単位のモル分率が50%以上である、請求項1～8のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルム。

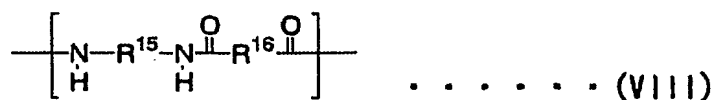
【化7】



R¹³: -CF₃、-CCl₃、-OH、-F、-Cl、-OCH₃ (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R¹⁴: 任意の芳香族基

【化8】

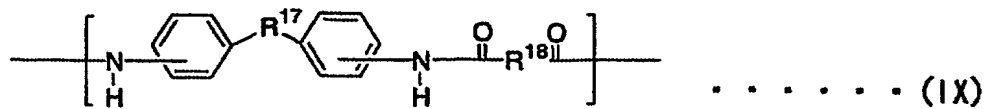


R¹⁵: 任意の芳香族基

R¹⁶: 任意の芳香族基

【請求項10】 化学式(IX)および(X)で示される構造単位を含み、かつ、化学式(IX)で示される構造単位のモル分率が50%以上である、請求項1～9のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルム。

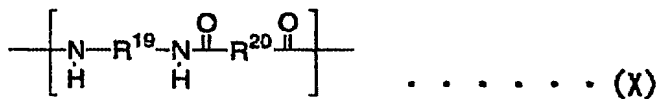
【化 9】



R¹⁷: -SO₂-, -O-, -CH₂-, -C(CF₃)₂- (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R¹⁸: 任意の芳香族基

【化 10】



R¹⁹: 任意の芳香族基

R²⁰: 任意の芳香族基

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルムを用いた位相差フィルム。

【請求項 12】 請求項 1～10 のいずれかに記載の芳香族ポリアミドフィルムを用いた保護フィルム。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の保護フィルムを用いる、光ディスク用保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学用途や保護部材用途等に好適に使用できる芳香族ポリアミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

無色透明材料は光学レンズ、機能性光学フィルム、ディスク基板などその多様な用途に応じて種々検討されているが、情報機器の急速な小型軽量化や、表示素子の高精細化に伴い、材料自体に要求される機能・性能もますます精密かつ高度

なものとなってきた。

【0003】

特にフィルムにおいては、偏光板、位相差板などのディスプレイ用部材や、ディスク保護フィルムとして、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン、セルローズ系フィルム等が使用されてきている。

【0004】

ポリカーボネートのような無色透明の熱可塑性樹脂は、光学用途として広く用いられており、位相差フィルムなどの光学フィルムやディスク用基板等の用途が考えられている。特に位相差フィルムは、反射型カラー液晶ディスプレイのコントラストを決める重要な構成部材のひとつである。しかしながら、現在用いられているポリカーボネートは、例えば、特許文献1、2に記載されているが、十分な波長分散特性を有しているとはいえない。反射型液晶ディスプレイの高コントラスト化のためには、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの波長分散特性の向上がひとつの技術課題となっている。

【0005】

また、これらのフィルムは、透明性は優れるものの耐熱性、剛性は必ずしも十分ではない。このため、寸法、光学特性の斑が生じやすく、特に加工時、使用時の環境変化により、寸法、光学特性が変化しやすいものであった。さらには今後、加工温度の向上や、一層の薄膜化を求められると、上記した従来のフィルムの適用には限界がある。

【0006】

一方、耐熱性を持つポリマーとしてはポリイミドが広く知られているが、一般的なポリイミドは茶褐色に着色しているため光学用途には使用できない。透明ポリイミドとしては例えば特許文献3に光波長板の開示があるが、該発明の透明ポリイミドは熱イミド化に2時間以上を要しており、工業的には使用が困難である。また光学フィルムとして重要なヤング率については全く触れられていない。

【0007】

また、芳香族ポリアミドフィルムは高い耐熱性と機械強度を持ち、位相差フィルムや保護フィルム等に求められる耐熱性や機械強度を十分に満足するが、PP

TAのごときパラ配向性芳香族ポリアミドは黄色に着色しており、光学用途への展開は困難であった。たとえば、耐熱性透明導電フィルムとして特許文献4に開示があるが、当該発明のフィルムは実施例においても600nmの波長での透過率が71%と低く、低波長側の透過率はさらに低いため実用的ではなかった。また、特許文献5には特定構造を含む芳香族ポリアミドフィルムの開示があるが、該特定構造のモル分率が低い等の理由により無色透明のフィルムは得られていない。

【0008】

【特許文献1】特開平4-204503号公報

【0009】

【特許文献2】特開平9-304619号公報

【0010】

【特許文献3】特許第3259563号公報

【0011】

【特許文献4】特公平7-89452号公報

【0012】

【特許文献5】特公平7-149892号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。すなわち、本発明の目的は、高剛性、高耐熱性かつ無色透明な芳香族ポリアミドフィルムを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記した目的を達成するための本発明は、450nmから700nmまでの全ての波長の光の光線透過率が80%以上であり、かつ、厚み1 μ mから100 μ mである芳香族ポリアミドフィルムを特徴とする。ここで、400nmの光の光線透過率が60%以上であることも好ましく、また、少なくとも1方向のヤング率が4GPa以上であることも好ましい。さらに、200℃30分の熱処理前後

の少なくとも一方向の熱収縮率が1%以下であることも好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、450 nmから700 nmまでの全ての波長の光の光線透過率が80%以上である。より好ましくは光線透過率が85%以上、さらに好ましくは90%以上である。450 nmから700 nmまでの全ての波長の光の光線透過率が80%以上であれば、波長板や保護フィルムなど多様な光学用途に利用が可能となる。

【0016】

またフィルムの厚みは1 μ mから100 μ mである。より好ましくは2 μ mから30 μ m、さらに好ましくは2 μ mから10 μ mである。フィルムの厚みが100 μ mを超えると光線透過率が低くなる。またフィルムの厚みが1 μ m未満では高剛性の芳香族ポリアミドであっても加工性が低下する。芳香族ポリアミドを用いることによりフィルムの高剛性化を達成することができ、他材料と比較して極端に薄いフィルムでも光学用、電気用フィルムとして優れた物性を発現させる事ができる。なお、フィルムの厚みは用途により適切に選定されるべきものである事は言うまでもない。

【0017】

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは400 nmの光の光線透過率が60%以上であることが好ましい。より好ましくは400 nmの光の光線透過率が65%以上、さらに好ましくは75%以上、最も好ましくは90%以上である。近紫外領域である400 nmの光線透過率が60%以上であることにより、フィルムの透明度が著しく向上する。

【0018】

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは少なくとも一方向のヤング率が4 GPa以上であることが加工時、使用時に負荷される力に対して抵抗でき、平面性が一層良好となるため好ましい。また少なくとも一方向のヤング率が4 GPa以上であることによりフィルムの薄膜化が可能になる。

【0019】

全ての方向のヤング率が4 GPa未満であると、加工時に変形を起こすことがある。また、ヤング率に上限はないがヤング率が20 GPaを超えると、フィルムの靱性が低下し、製膜、加工が困難になることがある。ヤング率は、より好ましくは、8 GPa以上であり、さらに好ましくは、10 GPa以上である。

【0020】

また、ヤング率の最大値(E_m)とそれと直交する方向のヤング率(E_p)の比、 E_m/E_p が、1.1~3であると、加工時の裁断性が向上するため好ましい。より好ましくは、1.2~2.5であり、さらに好ましくは1.5~2.5である。 E_m/E_p が3を超えると、却って、破断しやすくなることがある。

【0021】

また、本発明のフィルムは、JIS-C2318に準拠した測定において、少なくとも一方向の破断伸度が、5%以上、より好ましくは10%以上であると成形、加工時の破断が少なくなるため好ましい。破断伸度の上限は特に限定されるものではないが、現実的には、250%程度である。

【0022】

また、本発明のフィルムは、1 kHzでの誘電率が4以下である事が好ましい。さらに好ましくは3.5以下であり、最も好ましくは2以下である。誘電率が小さいことにより光学フィルム上に直接電子回路を形成した場合に信号の遅延を少なくできる。

【0023】

本発明のフィルムは、200℃で30分間、実質的に張力を付与しない状態で熱処理したときの少なくとも一方向の熱収縮率が1%以下であると、加工時の寸法変化、また位相差特性の変化を抑えることができるため好ましい。より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。なお、熱収縮率は、以下の式で定義される。

【0024】

熱収縮率(%) = $\left(\frac{\text{熱処理前の試料長} - \text{熱処理し冷却後の試料長}}{\text{熱処理前の試料長}} \right) \times 100$

熱収縮率は低い方が好ましいが、現実的には下限は0.1%程度である。上記

条件で測定した少なくとも一方向の熱収縮率が1%以下であると、透明フィルム上に電気回路を形成することや電子部品をハンダ付けすることなど可能となる。また、光学部材として他部材と貼り合わせる時にフィルムが歪みにくいため、位相差などの光学特性にムラを生じなくなる。さらには抗張力性が高いので配向が乱されず、位相差などの光学特性にムラを生じなくなる。

【0025】

光学用フィルムは、偏光フィルム、位相差フィルムなど、光学異方性が存在した方が好ましい用途と、液晶ディスプレイ基板や保護フィルムのような光学異方性が存在しない方（光学等方性）が好ましい用途に大別することができるが、本発明のフィルムは光学異方性の制御が可能であり、光学等方性、異方性の両用途に好適に使用される。

【0026】

光学的に異方性のないフィルム：

液晶ディスプレイ基板や保護フィルム等に用いる場合、本発明の芳香族ポリアミドフィルムは550nmの波長の光のレターデーションが10nm未満であることが好ましい様態である。このようなレターデーション値は、たとえばフィルム化する際、延伸を行わなかったり、各方向に均一な倍率で延伸したり（二軸延伸では長手方向と幅方向の延伸倍率を同一としたり）することにより実現可能である。上記した用途に用いる場合、このレターデーション値は、より好ましくは5nm以下、さらに好ましくは2nm以下である。550nmの波長の光のレターデーション値が10nm未満と非常に小さいことにより、保護フィルム、特に光ディスク用保護フィルムとして好適である。

【0027】

光学的に異方性の存在するフィルム：

この場合、波長550nmの光のレターデーション（以下、位相差ということがある）が、10～2,000nmであることが、偏光フィルム、位相差フィルムなど、光学異方性フィルムとして使用する場合、本発明の効果をより高めることができる。位相差がこの範囲であると、光学用の位相差フィルム、特に、広域1/4波長位相差板として使用される場合に、優れた色調再現性を発現すること

が可能となる。このようなレターデーション値は、たとえばフィルム化する際、特定方向（一軸方向）のみに延伸を行ったり、特定方向に偏った倍率で延伸したりすることにより実現可能である。上記した用途に用いる場合、このレターデーション値は、好ましくは100～550 nmであり、より好ましくは130～380 nmである。

【0028】

また、本発明のフィルムにおいて、位相差分散性、すなわち位相差の波長依存性は下式を満たすことが、1/4波長位相差板用途に用いる場合の好ましい実施様態となる。

【0029】

$$R(450)/R(550) = 1.03 \sim 1.25$$

$$R(650)/R(550) = 0.80 \sim 0.95$$

ここで、Rは位相差（nm）であり、括弧内の数値は、波長（nm）を表す。

【0030】

1/4波長位相差板は、可視光波長域で、位相差をそれぞれの波長の1/4にすることが求められる。そのためには、一般に位相差分散性の異なるフィルムを、その主軸が平行にならないように積層する方法が用いられる。積層する相手には、環状ポリオレフィン系、ポリカーボネート系、酢酸トリアセテート系、アクリル系のフィルムが用いられ、特に環状ポリオレフィンが好ましく用いられる。

【0031】

本発明のフィルムにおいて、位相差分散性が上記範囲であると、このようなポリマーフィルムと積層したときに、従来用いられてきたポリカーボネートや、酢酸トリアセテート系フィルムに較べて、1/4波長位相差板として、一層良好な位相差分散性を発現することが可能となる。

【0032】

本発明のフィルムの位相差分散性は、より好ましくは、

$$R(450)/R(550) = 1.1 \sim 1.22$$

$$R(650)/R(550) = 0.82 \sim 0.93$$

である。

【0033】

本発明のフィルムは、25℃/75RH%での吸湿率が6%以下、より好ましくは4%以下、更に好ましくは2%以下であると、使用時、加工時の湿度変化による特性の変化が少なくなるため好ましい。ここでいう吸湿率は、以下に述べる方法で測定する。まず、フィルムを約0.5g採取し、脱湿のため120℃で3時間の加熱を行った後、吸湿しないようにして25℃まで降温し、その降温後の重量を0.1mg単位まで正確に秤量する（この時の重量をW0とする）。次いで、25℃で75RH%の雰囲気下に48時間静置し、その後の重量を測定し、これをW1として、以下の式を用いて吸湿率を求める。

【0034】

$$\text{吸湿率 (\%)} = ((W1 - W0) / W1) \times 100$$

なお、吸湿率は低い方が好ましいが、現実的には下限は0.03%程度である。

【0035】

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、80℃から120℃の熱膨張係数が50～0ppm/℃であることが好ましい。熱膨張係数は150℃まで昇温した後に降温過程に於いて測定する。25℃、75Rh%における初期試料長をL0、温度T1の時の試料長をL1、温度T2の時の試料長をL2とするとT1からT2の熱膨張係数は以下の式で求められる。

【0036】

$$\text{熱膨張係数 (ppm/℃)} = ((L2 - L1) / L0) / (T2 / T1) \times 10^6$$

熱膨張係数はより好ましくは30～0ppm/℃であり、さらに好ましくは20～0ppm/℃である。また、本発明の芳香族ポリアミドフィルムは25℃における30%Rhから80%Rhの湿度膨張係数が50～0ppm/%Rhであることが好ましい。湿度膨張係数高温高湿槽に幅1cm、試料長15cmになるように固定し、一定湿度（約30%Rh）まで脱湿し、フィルム長が一定になった後、加湿（約80%Rh）すると吸湿により伸び始める。約24時間後吸湿は平衡に達してフィルムの伸びも平衡に達する。この時の伸び量から下式により計

算する。

【0037】

湿度膨張係数 $(\text{cm}/\text{cm})/\% \text{Rh} = \text{伸び量}/(\text{試長} \times \text{湿度差})$

湿度膨張係数はより好ましくは $30 \sim 0 \text{ ppm}/\% \text{Rh}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 0 \text{ ppm}/\% \text{Rh}$ である。熱膨張係数、湿度膨張係数が小さいことで環境による寸法変化が小さくなり、位相差などの光学特性に関しムラが生じにくくなる。

【0038】

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、以下に示す構造単位を持つことにより、高い透明性と高剛性、耐熱性を両立することができる。即ち、化学式 (I)、(II)、(III) または (IV) で示される構造単位を含み、かつ、化学式 (I)、(II) (III) および (IV) で示される構造単位のモル分率をそれぞれ l 、 m 、 n 、 o としたとき、次式 (1) ~ (3) を満足していることが好ましい。

【0039】

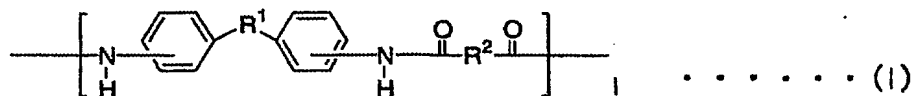
$$50 < l + m + n \leq 100 \dots (1)$$

$$0 \leq l, m, n \leq 100 \dots (2)$$

$$0 \leq o \leq 50 \dots (3)$$

【0040】

【化11】



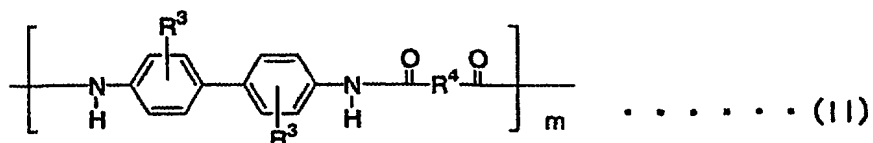
【0041】

R^1 : 少なくとも一つの5員環、6員環または7員環を有する基

R^2 : 任意の芳香族基

【0042】

【化12】



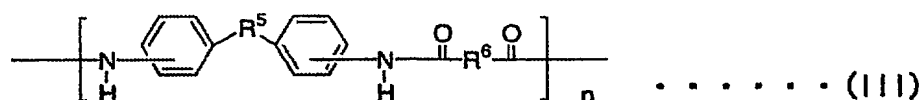
【0043】

R³: -CF₃、-CCl₃、-OH、-F、-Cl、-OCH₃ (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R⁴: 任意の芳香族基

【0044】

【化13】



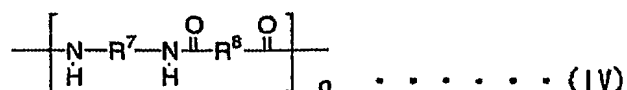
【0045】

R⁵: -SO₂-, -O-, -CH₂-, -C(CF₃)₂- (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R⁶: 任意の芳香族基

【0046】

【化14】



【0047】

R⁷: 任意の芳香族基

R⁸: 任意の芳香族基

化学式 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる群から選ばれる少なくとも一つの構造単位が含まれていればよく、もちろん、それら全てを含んでいても、一部のみ含んでいても構わない。重要な点は、化学式 (I)、(II) および (III) で示される構造単位のモル分率をそれぞれ l、m、n とした

時、 $l+m+n$ の値が100以下であり、かつ50を超えていることである。好ましくは $l+m+n$ の値は80以上であり、より好ましくは $l+m+n$ の値は100である。 $l+m+n$ の値が50以下の場合には、これらの効果よりも着色に寄与する構造単位の寄与が大きくなり無色透明フィルムが得にくくなる（なお、特公平7-149892号公報には上記化学式（I）の構造を含む芳香族ポリアミドフィルムの開示があるが、化学式（I）のモル分率を0.1モル%から20モル%に制限しているために無色透明化の効果は得られていない）。

【0048】

また、上記の l 、 m 、 n 、 o は、 $0 \leq l, m, n, o \leq 100$ を満たしていることが重要である。すなわち、 l 、 m 、 n 、 o はそれぞれ存在するか、もしくは $50 < l+m+n \leq 100$ を満たす範囲であれば、存在しない構成単位があっても構わない。

【0049】

さらに、化学式（IV）で表される構成単位のモル分率を o としたとき、 $0 \leq o \leq 50$ を満たしていることも重要である。化学式（IV）で表される構成単位はポリマーの着色に寄与する事があり、このモル分率 o が50を超えると無色透明フィルムが得にくくなる。

【0050】

本発明においては、上記式（1）～（3）を満足する範囲であれば、他の成分、例えばポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルスルホン、環状ポリオレフィンや他の構造単位、例えばイミド、エステル、エーテル、ケトン、などを含んでいても構わない。他の成分、または構造単位としては芳香族または環状化合物であることが、より好ましい。

【0051】

芳香族ポリアミドの着色は分子内および分子間の電荷移動錯体によると考えられているが、化学式（I）、（II）および（III）はいずれも芳香族ポリアミド分子内および分子間の電荷移動錯体の形成を阻害し、芳香族ポリアミドフィルムを無色透明化すると考えられる。さらに化学式（IV）で表される構成単位

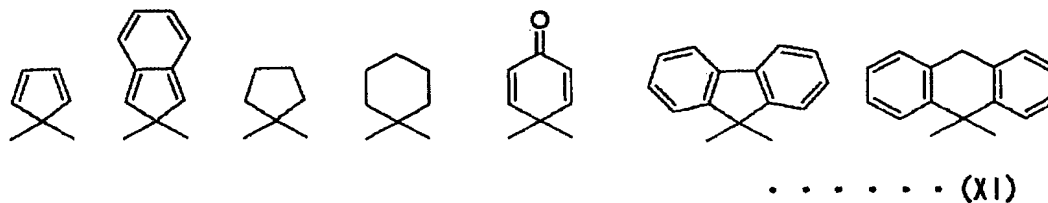
を導入する事により化学式(I)、(II)および(III)の効果により得た透明性を保持したまま、機械特性、熱特性などを向上することができる。

【0052】

化学式(I)において R^1 は少なくとも一つの5員環、6員環または7員環を有する基であればよいが、化学式(XI)でそれぞれ示される環状基であることがより好ましい。中でも最も好ましいのはフルオレン基である。

【0053】

【化15】



【0054】

化学式(II)において R^3 は、 $-CF_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OCH_3$ （ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。）であればよいが、最も好ましいのは $-CF_3$ である。

【0055】

化学式(III)において R^5 は、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ （ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。）であればよいが、最も好ましくは $-SO_2-$ である。

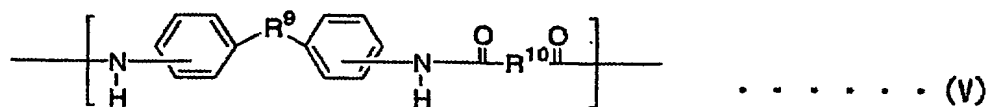
【0056】

また、本発明のフィルムは、化学式(V)および(VI)で示される構造単位を含み、かつ、化学式(V)で示される構造単位のモル分率が50%以上であることも好ましい。 R^9 で示される環構造が分子鎖に直交する平面を形成し、分子鎖上の電子雲の広がりを寸断する、即ち分子内CT錯体の形成を阻害する効果、および、同じく R^9 で示される環構造が嵩高いために分子間CT錯体の形成を阻害する効果を持ち、得られるフィルムが透明になると考えられる。 R^9 で示される環構造としては大きいものの方がフィルムを透明化させる効果が大きい、分子量の大きい物は溶媒に不溶となる。溶媒に可溶であり、かつ大きな環構造とし

て 6, 5, 6 員環構造のフルオレンが最も好ましい。

【0057】

【化16】



【0058】

R⁹: 少なくとも一つの 5 員環、6 員環または 7 員環を有する基

R¹⁰: 任意の芳香族基

【0059】

【化17】



【0060】

R¹¹: 任意の芳香族基

R¹²: 任意の芳香族基

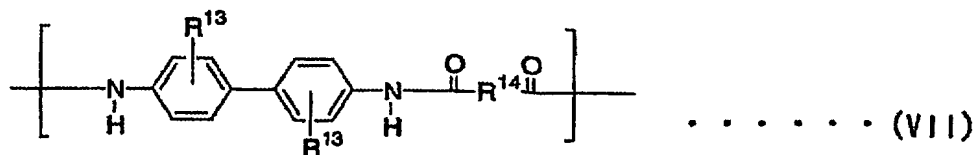
さらに、本発明のフィルムは、化学式 (VII) および (VIII) で示される構造単位を含み、かつ、化学式 (VII) で示される構造単位のモル分率が 50% 以上であることも好ましい。

【0061】

R¹³で示される置換基が電子を吸引するため分子鎖上の電子を局在化し、分子内 C T 錯体の形成を阻害する効果、および、同じく R¹³で示される環構造が嵩高いために分子間 C T 錯体の形成を阻害する効果を持ち、得られるフィルムが透明になると考えられる。R¹³で示される置換基が電子を吸引する効果が大きければ大きいほど好ましく、電子吸引度の大きな -CF₃ が最も好ましい。

【0062】

【化18】



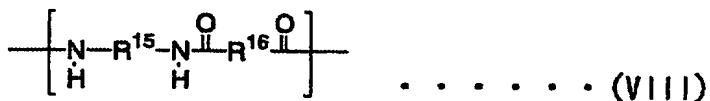
【0063】

R¹³: -CF₃、-CCl₃、-OH、-F、-Cl、-OCH₃ (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R¹⁴: 任意の芳香族基

【0064】

【化19】



【0065】

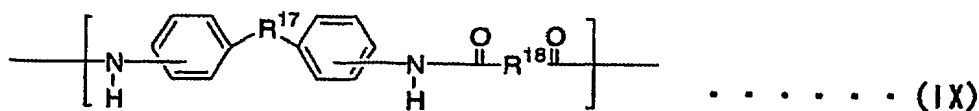
R¹⁵: 任意の芳香族基

R¹⁶: 任意の芳香族基

また、本発明のフィルムは、化学式 (IX) および (X) で示される構造単位を含み、かつ、化学式 (IX) で示される構造単位のモル分率が50%以上であることも好ましい。R¹⁷で示される結合部位が分子鎖上の電子雲の広がりを寸断する、即ち分子内CT錯体の形成を阻害する効果を持ち、得られるフィルムが透明になると考えられる。R¹⁷で示される結合部位は電子雲の広がりを遮断する効果が大きいほど好ましく、-SO₂-が最も好ましい。

【0066】

【化20】



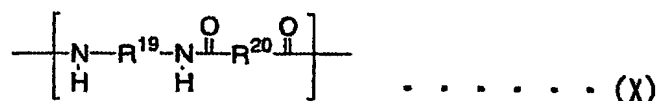
【0067】

R¹⁷: -SO₂-, -O-, -CH₂-, -C(CF₃)₂- (ただし、分子内においてこれらの基を有する構造単位が混在していてもよい。)

R¹⁸: 任意の芳香族基

【0068】

【化21】



【0069】

R¹⁹: 任意の芳香族基

R²⁰: 任意の芳香族基

次に、以下に本発明において用いる芳香族ポリアミドやその組成物の製造方法、および成形体としてフィルムを製造する例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0070】

芳香族ポリアミド溶液、すなわち製膜原液を得る方法は種々の方法が利用可能であり、例えば、低温溶液重合法、界面重合法、熔融重合法、固相重合法などを用いることができる。低温溶液重合法つまりカルボン酸ジクロライドとジアミンから得る場合には、非プロトン性有機極性溶媒中で合成される。

【0071】

カルボン酸ジクロライドとしてはテレフタル酸ジクロライド、2クロロテレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ナフタレンジカルボニルクロライド、ピフェニルジカルボニルクロライド、ターフェニルジカルボニルクロライドなどが挙げられるが、最も好ましくはテレフタル酸ジクロライドが用いられる。

【0072】

芳香族ポリアミド溶液は、単量体として酸ジクロライドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機物の中和剤、またエチレンオキシド、プロピレ

ンオキサイド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機の中和剤が使用される。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行なわれる。

【0073】

2種類以上のジアミンを用いて重合を行う場合、ジアミンは1種類ずつ添加し、該ジアミンに対し10～99モル%の酸ジクロライドを添加して反応させ、この後に他のジアミンを添加して、さらに酸ジクロライドを添加して反応させる段階的な反応方法、およびすべてのジアミンを混合して添加し、この後に酸ジクロライドを添加して反応させる方法などが利用可能である。また、2種類以上の酸ジクロライドを利用する場合も同様に段階的な方法、同時に添加する方法などが利用できる。いずれの場合においても全ジアミンと全酸ジクロライドのモル比は95～105:105～95が好ましく、この値を外れた場合、成形に適したポリマー溶液を得ることが困難となる。

【0074】

本発明の芳香族ポリアミドの製造において、使用する非プロトン性極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらを単独又は混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の使用も可能である。さらにはポリマーの溶解を促進する目的で溶媒には50重量%以下のアルカリ金属、またはアルカリ土類金属の塩を添加することができる。

【0075】

本発明の芳香族ポリアミドには、表面形成、加工性改善などを目的として10重量%以下の無機質または有機質の添加物を含有させてもよい。添加物は無色で

あっても有色であっても構わないが、本発明の透明芳香族ポリアミドフィルムの特徴を損ねないためには無色透明であることが好ましい。表面形成を目的とした添加剤としては例えば、無機粒子では SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、ゼオライト、その他の金属微粉末等が挙げられる。また、好ましい有機粒子としては、例えば、架橋ポリビニルベンゼン、架橋アクリル、架橋ポリスチレン、ポリエステル粒子、ポリイミド粒子、ポリアミド粒子、フッ素樹脂粒子等の有機高分子からなる粒子、あるいは、表面に上記有機高分子で被覆等の処理を施した無機粒子が挙げられる。

【0076】

なお、上記した本発明の芳香族ポリアミドフィルムに色素を添加し、着色フィルムとすることも可能である。色素としてはコバルトブルーなどの無機顔料、フタロシアニンなどの有機色素のいずれも好適に使用することができる。従来の芳香族ポリアミドフィルムはそれ自体が着色していたために上記色素を添加しても目的とした色調を得ることができなかったが、本発明のフィルムは着色が少ないために色素本来の色調を持ったフィルムを得ることが可能となる。このように着色されたフィルムは、たとえば、自動車や航空機のヘッドライトのリフレクターあるいはカバーなどの照明機器用として用いることができ、また、各種店舗、住宅などに用いる照明機器にも好適に使用することができる。

【0077】

次にフィルム化について説明する。上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがありいずれの方法で製膜されても差し支えないが、ここでは乾湿式法を例にとって説明する。

【0078】

乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつまで乾燥する。乾燥条件は例えば、室温～220℃、60分以内の範囲で行うことができる。またこの乾燥工程で用いられるドラム、エンドレス

ペルトの表面はできるだけ平滑であれば表面の平滑なフィルムが得られる。上記の乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれ、さらに延伸、乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。

【0079】

延伸は延伸倍率として面倍率で0.8～8（面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。1以下はリラックスを意味する。）の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは1.3～8である。また、熱処理としては200℃～500℃、好ましくは250℃～400℃の温度で数秒から数分間熱処理が好ましく実施される。さらに、延伸あるいは熱処理後のフィルムを徐冷することは有効であり、50℃/秒以下の速度で冷却することが有効である。本発明の芳香族ポリアミドから得られるフィルムは単層フィルムでも、積層フィルムであっても良い。

【0080】

本発明のフィルムは、透明性を求められる分野では、1/4位相差フィルム、1/2位相差フィルム、保護フィルム、光ディスク用保護フィルム、フレキシブルプリント基板、半導体実装用基板、多層積層回路基板、コンデンサー、プリンターリボン、音響振動板、太陽電池のベースフィルム、太陽電池用保護フィルム等どのような用途にも適用できるが、特に、偏光板、位相差板、反射防止板、基板などのディスプレイ部材、光ディスクの基板やその保護用フィルムなど光記録部材に代表される各種フィルム部材の構成材として用いると、加工時、使用時の寸法安定性、光学特性安定性に優れるため、好適に用いることができる。

【0081】

上記用途には、実質的に無配向フィルム（光学的に等方）を用いても、延伸を施すことにより実現される配向フィルム（光学異方性を有する）を用いても、いずれでもよく、どちらも好適に使用できるが、特に、配向フィルムとして使用することが一層好ましい。具体的には、偏光板、位相差板、特に上述した1/4波長位相差板用途に適用した場合、本発明の効果を最も奏することができる。

【0082】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

【0083】

なお、物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

【0084】**(1) ヤング率**

ロボットテンシロンRTA（オリエンテック社製）を用いて、温度23℃、相対湿度65%において測定した。試験片は製膜方向またはバーコーターの移動方向をMD方向、これと直交する方向をTD方向として、MD方向またはTD方向について幅10mmで長さ50mmの試料とした。引張速度は300mm/分である。但し、試験を開始してから荷重が1Nを通過した点を伸びの原点とした。

【0085】**(2) フィルムの透明性（光線透過率）**

下記装置を用いて測定し、各波長の光に対応する透過率を求めた。

【0086】

$$\text{透過率 (\%)} = T1 / T0$$

ただしT1は試料を通過した光の強度、T0は試料を通過しない以外は同一の距離の空气中を通過した光の強度である。

【0087】

装置：UV測定器U-3410（日立計測社製）

波長範囲：300nm～800nm

測定速度：120nm/分

測定モード：透過

(3) 位相差（レターデーション）

下記測定器を用いて測定した。

【0088】

装置：セルギャップ検査装置RETS-1100（大塚電子社製）

測定径：φ5mm

測定波長：400～800nm

上記測定で、波長 450 nm、550 nm、650 nm の時の位相差をそれぞれ R (450)、R (550)、R (650) とした。

【0089】**(4) 200℃30分の熱処理前後の寸法変化率**

15 cm×15 cm の試料に 10 cm×10 cm の正方形の頂点となる点にマークを付け、無加重の状態で 200℃の熱風オーブンで 30 分間熱処理を行った。室温まで冷却した後に各マーク間の距離を測定し、その前後の寸法の変化から計算した。任意方向およびそれに直交する方向それぞれの平均値を算出し、低い方の値を採用した。

【0090】**(5) 誘電率**

自動平衡ブリッジを用い、測定温度 21℃で実施した。また、試験片には 3 端子電極を塗装し、供試試料とした。

【0091】

装置：インピーダンス／ゲイン・フェイズアナライザー 4194A

HEWLETT PACKARD 社製

治具：16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE

電極：導電性銀ペースト”ドータイト”藤倉化成(株)社製

寸法：表面電極内円の外形 37 mm

表面電極外円の内形 39 mm

裏面(対)電極 50 mm

(6) 熱膨張係数

熱膨張係数は 150℃まで昇温した後に降温過程に於いて測定した。25℃、75 RH% における初期試料長を L0、温度 T1 の時の試料長を L1、温度 T2 の時の試料長を L2 とすると T1 から T2 の熱膨張係数を以下の式で求めた。

【0092】

熱膨張係数 (ppm/℃) = ((L2 - L1) / L0) / (T2 / T1) × 106

装置：セイコー電子社製 TMA/SS6000

(7) 湿度膨張係数

湿度膨張係数高温高湿槽に幅 1 cm、試長 15 cm になるように固定し、一定湿度 (約 30 % RH) まで脱湿し、フィルム長が一定になった後、加湿 (約 80 % RH) すると吸湿により伸び始める。約 24 時間後吸湿は平衡に達してフィルムの伸びも平衡に達する。この時の伸び量から下式により計算する。

【0093】

湿度膨張係数 ((cm / cm) / % RH) = 伸び量 / (試長 × 湿度差)

(実施例 1)

攪拌機を備えた 200 ml 4 口フラスコ中に 9, 9 ビス (4-アミノフェニル) フルオレン 6.969 g、N-メチル-2-ピロリドン 80.64 ml を入れ窒素雰囲気下、氷冷下攪拌した。10 分から 30 分後にかけてテレフタル酸ジクロライド 4.060 g を 5 回に分けて添加した。さらに 1 時間攪拌した後、反応で発生した塩化水素を炭酸リチウム 1.426 g で中和して透明なポリマー溶液 1 を得た。

【0094】

得られたポリマー溶液の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを 120 °C で 7 分間加熱し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して、流水中 10 分間水洗し、さらに 280 °C 1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。

得たフィルムは 420 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80 % 以上であった。得られたフィルムの物性を測定し、表 1 に示した。

【0095】

(実施例 2)

攪拌機を備えた 200 ml 4 口フラスコ中に 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル 6.4048 g、塩化リチウム 4.5 g、N-メチル-2-ピロリドン 115.7 ml を入れ窒素雰囲気下、氷冷下攪拌した。10 分から 30 分後にかけてテレフタル酸ジクロライド 4.060 g を 5 回に分けて添加した。さらに 1 時間攪拌した後、反応で発生した塩化水素を炭

酸リチウム 1.426 g で中和して透明なポリマー溶液 2 を得た。

【0096】

得られたポリマー溶液の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを流水中 10 分間水洗し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して 120℃ で 7 分間加熱し、さらに 280℃ 1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは 390 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80% 以上であった。得られたフィルムの物性を測定し、表 1 に示した。

【0097】

(実施例 3)

実施例 2 で得たポリマー溶液の一部をガラス板上に取り、バーコーターによる厚みを変更した以外は実施例 2 と同様に処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。物性等を表 1 に示した。

【0098】

(実施例 4)

攪拌機を備えた 200 ml 4 口フラスコ中に 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン 2.483 g、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 2.483 g、N-メチル-2-ピロリドン 63.1 ml を入れ窒素雰囲気下、氷冷下攪拌した。10 分から 30 分後にかけてテレフタル酸ジクロライド 4.060 g を 5 回に分けて添加した。さらに 1 時間攪拌した後、反応で発生した塩化水素を炭酸リチウム 1.426 g で中和して透明なポリマー溶液 3 を得た。

【0099】

得られたポリマー溶液の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを 120℃ で 7 分間加熱し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して、流水中 10 分間水洗し、さらに 280℃ 1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは 400 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80% 以上であった。得られたフィルムの物性を測定し、表 1 に示した。

【0100】

(比較例 1)

攪拌機を備えた 200 ml 4 口フラスコ中にパラフェニレンテレフタルアミド 12.0 g、99.6% の硫酸 88.0 g を入れ窒素雰囲気下、60℃ で攪拌溶解した。粘度は 5,000 ポイズであつた。このドープを 60℃ に保つたまま口金から、鏡面に磨いたタンタル製のベルトにキャストした。このベルト上で、絶対湿度 31 g (水) / kg (乾燥空気) の 90℃ の空気中に 14 秒間保つた後、110℃ の熱風を吹きつけるゾーンの中を 4 秒間で通過させて、光学等方性の透明なドープを得た。このドープを移動ベルト上で 5℃ の水で凝固させた後、水洗、5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による中和、水洗を繰返し自己支持性のゲルフィルムを得た。

【0101】

さらにこのゲルフィルムをテンターにて、300℃ 20 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは 590 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80% 以上であつたが、590 nm より短い波長では光線透過率は低く、目視でも黄色い色調であつた。得られたフィルムの物性を測定し、表 1 に示した。

【0102】

(実施例 5)

実施例 1 で得たポリマー溶液 1 の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを 120℃ で 7 分間加熱し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して、流水中 10 分間水洗し、さらに 280℃ 1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは 450 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80% 以上であつた。得たフィルムのレターデーション値を測定し、表 2 にまとめた。

【0103】

(実施例 6)

実施例 1 で得たポリマー溶液 1 の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを 120℃ で 7 分間加熱し、自己保持性のフ

フィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして延伸用金枠に固定して 110℃のオーブンに入れ 150%の一軸延伸を行った。延伸を行ったフィルムを別の金枠に固定し、流水中 10 分間水洗し、さらに 280℃1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは 450 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80%以上であった。得たフィルムのレターデーション値を測定し、表 2 にまとめた。

【0104】

(実施例 7)

実施例 2 で得たポリマー溶液 2 の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを流水中 10 分間水洗し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して 120℃で 7 分間加熱し、さらに 280℃1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは 450 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80%以上であった。得たフィルムのレターデーション値を測定し、表 2 にまとめた。

【0105】

(実施例 8)

実施例 2 で得たポリマー溶液 2 の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを流水中 10 分間水洗し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して 120℃で 7 分間加熱し、さらに 280℃1 分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムを延伸用金枠に固定して 280℃のオーブンに入れ 110%の一軸延伸を行った。得たフィルムは 450 nm から 800 nm の全ての波長において光線透過率が 80%以上であった。得たフィルムのレターデーション値を測定し、表 2 にまとめた。

【0106】

(実施例 9)

実施例 3 で得たポリマー溶液 3 の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを 120℃で 7 分間加熱し、自己保持性のフ

ィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して、流水中10分間水洗し、さらに280℃1分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得たフィルムは450 nmから800 nmの全ての波長において光線透過率が80%以上であった。得たフィルムのレターデーション値を測定し、表2にまとめた。

【0107】**(実施例10)**

実施例3で得たポリマー溶液3の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを120℃で7分間加熱し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して、流水中10分間水洗し、さらに280℃1分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムを延伸用金枠に固定して300℃のオープンに入れ200%の一軸延伸を行った。得たフィルムは450 nmから800 nmの全ての波長において光線透過率が80%以上であった。得たフィルムのレターデーション値を測定し、表2にまとめた。

【0108】

【表 1】

【表 1】

	厚み (μm)	ヤング率 (GPa)	光線透過率(%T)					熱収縮率 (%)
			400 nm	450nm	500nm	600nm	700nm	
実施例 1	14	4	68	85	86	87	87	0.5 以下
実施例 2	9	11	82	85	87	87	88	0.5 以下
実施例 3	3	12	85	87	88	88	89	0.5 以下
実施例 4	10	4	80	84	85	86	87	0.5 以下
比較例 1	6	7	1	64	75	80	82	0.5 以下

【0109】

【表2】

	ポリマー溶液	厚み (μm)	延伸温度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸倍率 (%)	レターデーション(nm)		
					450nm	550nm	650nm
実施例5	1	16	なし	100	6	6	5
実施例6	1	19	110(*)	150	468	371	315
実施例7	2	8	なし	100	198	173	159
実施例8	2	9	280	110	971	848	778
実施例9	3	13	なし	100	29	25	23
実施例10	3	9	300	200	1145	1238	1119

*: 製膜時にゲルフィルムの段階で延伸

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高剛性、高耐熱性かつ無色透明な芳香族ポリアミドフィルムを提供する。

【解決手段】 特定の構造単位を 5 0 モル % 以上含有するアラミドポリマを用い、波長 4 5 0 n m から 7 0 0 n m の光の光線透過率を 8 0 % 以上、かつ、厚みを 1 μ m から 1 0 0 μ m の芳香族ポリアミドフィルムとする。

【選択図】 なし

特願 2002-317364

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.